

L1 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1990-279314 [37] WPINDEX
DNC C1990-120611

TI Transparent polypropylene resin compsn. for foods packaging - obtd. by
compounding di benzylidene sorbitol or derivs., aliphatic prim. amine
etc..

DC A17 A60 A92 E14

PA (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

CYC 1

PI JP 02196841 A 19900803 (199037) *

<--

ADT JP 02196841 A JP 1989-15475 19890125

PRAI JP 1989-15475 19890125

IC C08K005-05; C08L023-10

AB JP 02196841 A UPAB: 19930928

A polypropylene resin compsn. is obtd. by compounding 0.01-1 pts. wt. of
dibenzylidene sorbitol or its derivs. and 0.01-1 pts. wt. of at least 12 C
aliphatic prim. amine to 100 pts. wt. of polypropylene type resin.

Polypropylene resin is e.g. propylene homopolymer and random or block
copolymer of propylene with other alpha-olefin, e.g. ethylene, butene-1,
4-methyl-pentene-1, hexene-1, etc. with propylene content at least 70 wt%
and their polymer blend.

USE/ADVANTAGE - The polypropylene resin compsn. is used for packaging
foods, etc., because it does not cause mal odour in heat moulding
operation.

0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A04-G03B; A08-A04; A09-A02; A12-P01; E06-A02E; E10-B04D

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-196841

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月3日

C 08 L 23/10
C 08 K 5/05
5/17KEL
KEV6770-4J
6770-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリプロピレン樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-15475

⑰ 出 願 平1(1989)1月25日

⑱ 発 明 者 神 野 修 一 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 忠 津 淳 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑱ 発 明 者 三 上 完 治 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内
 ⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ポリプロピレン樹脂組成物

2 特許請求の範囲

(1) ポリプロピレン系樹脂100重量部にジベンジリデンソルビトールまたはその誘導体0.01～1重量部及び炭素数12以上の脂肪族第1級アミン0.01～1重量部を配合してなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は透明性に優れ、且つ臭気の少ないポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

〔従来技術〕

ポリプロピレン系樹脂は、水蒸気遮断性、耐熱性、耐化学薬品性等に優れており、種々の成形品として広く使用されている。

しかしながら、ポリプロピレン系樹脂は高い結晶性を有するため、その成形品は透明性が十分でないという問題点があった。

このポリプロピレン系樹脂の透明性を改良する方法として特開昭51-22740号にはポリプロピレン又はその共重合体に1・3,2・4-ジベンジリデンソルビトールを、特開昭53-117044号、特開昭56-30449号、特開昭58-225143号等には、ポリプロピレン又はその共重合体に1・3,2・4-ジ(アルキルベンジリデン)ソルビトールを配合し、加熱成形することが提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら上記したポリプロピレン系樹脂にジベンジリデンソルビトール又はジ(アルキルベンジリデン)ソルビトールを配合して加熱成形した場合には、加熱成形時に臭気が発生し、得られた成形品は臭気を有するため、特に食品容器包装材の分野においては臭気による問題点があり、その使用が制限されていた。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は従来技術の上記状況に鑑み、ジベンジリデンソルビトールを配合したポリプロピレ

特開平2-196841 (2)

ン樹脂組成物の加熱成形時の臭気の発生を抑制する方法につき鋭意検討した結果、ジベンジリデンソルビトールと特定の脂肪族アミンとを併用して使用することにより、透明性を阻害することなく、臭気の発生を抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、ポリプロピレン系樹脂100重量部にジベンジリデンソルビトールまたはその誘導体0.01〜1重量部及び炭素数12以上の脂肪族第1級アミン0.01〜1重量部を配合してなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物に存する。

以下、本発明につきさらに詳細に説明する。

本発明で用いるポリプロピレン系樹脂としてはプロピレンの単独重合体(ホモポリマー)、その含量が70重量%以上のプロピレンと他のα-オレフィン、例えばエチレン、ブテン-1、4-ノルボルメン-1、ヘキセン-1等とのランダム又はブロック共重合体及びこれらのポリマーのブレンド物があげられる。

は、加熱成形時に該アミンが揮散しやすく、且つ臭気の発生を抑制する効果が小さいので好ましくない。

本発明における樹脂組成物はポリプロピレン系樹脂100重量部に対し、ジベンジリデンソルビトール又はその誘導体0.01〜1重量部、好ましくは0.05〜0.5重量部及び上記脂肪族第1級アミン0.01〜1重量部、好ましくは0.03〜0.5重量部の範囲で配合したものである。

上記ジベンジリデンソルビトールの配合量が下限未満では透明性の改良効果が不十分であり、また、上限より多いと透明性の改良効果がそれ以上向上せず、逆にコストアップにつながる为好ましくない。

また、上記脂肪族第1級アミンの配合量が下限未満では、上記樹脂組成物の加熱成形時に臭気の発生を抑制する効果が不十分であり、また上限より多いと逆にアミン臭を発生することとなるので好ましくない。

上記ポリプロピレン系樹脂にジベンジリデンソ

ルビトールにおけるジベンジリデンソルビトールまたは、その誘導体としてはソルビトールとベンズアルデヒド又はアルキルベンズアルデヒドとの縮合物であれば特に制限されないが、中でも1・3, 2・4-ジベンジリデンソルビトール、1・3, 2・4-ジ(ノルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(エチルベンジリデン)ソルビトール、1・3, 2・4-ジ(プロピルベンジリデン)ソルビトール等が好適に用いられる。

また、本発明における脂肪族第1級アミンとしては、一般式(I)で示される化合物が用いられる。

$R_1-NH_2 \cdots \cdots (I)$ R_1 はアルキル基を示す。

上記脂肪族第1級アミンとしては R_1 の炭素数が12以上、好ましくは14〜20の範囲の第1級アミン、例えば、ラウリルアミン、ミニステルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン等が好適に用いられる。これらの化合物は単独で用いてもよく、また二種以上の混合物で用いてもよい。

上記脂肪族第1級アミンの炭素数が下限未満で

ルビトールと上記脂肪族アミンとを配合した組成物を加熱成形した際、臭気の発生を抑制できる理由は明らかではないが、恐らくジベンジリデンソルビトールが加熱により熱分解を生起して臭気の原因物質と推定されるアルデヒド類(例えばベンズアルデヒド又はアルキルベンズアルデヒド等)が発生するのに対し上記脂肪族アミンの添加によりジベンジリデンソルビトールの熱分解を抑制する方向に作用するためと推定される。また、脂肪族アミンはジベンジリデンソルビトール添加剤中に微量含まれる臭気発生物質(例えばアルデヒド類)の捕捉作用効果も有している。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は上記したポリプロピレン系樹脂にジベンジリデンソルビトールまたはその誘導体及び上記脂肪族アミンとを配合することにより得られ、配合する方法としては、公知の種々の方法を採用することができる。たとえば、粒状物又は粉状物をブレンダーやミキサーを用いてドライブレンドする方法、あるいは押出機等を用いて熔融混合してペレット化する方法

特開平2-196841 (3)

等を用いることができる。また、ポリプロピレンペレットにドライブレンドする方法、更にこれを混練ペレット化する方法があげられる。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、必要に応じて熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、その他の添加剤などポリプロピレンに使用される公知の各種添加剤を加えてもよい。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は射出成形、圧縮成形、押出成形及び中空吹込成形により各種形状物に成形加工することができる。

実施例

市販のポリプロピレンホモポリマー(三菱化成社製、商品名三菱ポリプロ4700J)及びポリプロピレン・エチレンコポリマー(三菱化成社製、商品名三菱ポリプロ6800J)を使用し、これらのポリマーに市販のジベンジリデンソルビトール(九要油化株式会社製、商品名デノンYK-1)及びジ(アルキルベンジリデン)ソルビトール(新日本理化学株式会社製、商品名アルオールMD)と市販の各種の脂肪族アミンを、表1に示すような種

々の組み合わせにおいて配合して、ポリプロピレン系樹脂の組成物とした。

これら各種の樹脂組成物を射出成形して得た試験片について、平行光線透過率を測定して透明性を評価し、またこの成形品の臭気の官能試験を行なった。

その結果を表-1に示す。

比較例

実施例で用いたものと同一のポリマーを単独使用して、又はこれらポリマーに実施例で使用したものと同一のジベンジリデンソルビトール及びジ(アルキルベンジリデン)ソルビトールを表-1に示す割合で配合した樹脂を使用して、実施例と同様の平行光線透過率の測定、及び臭気の官能試験を行なった。

その結果を表-1に示す。

表-1の注

*1…脂肪族第1級アミンの商品名(花王石鹼社製)

R_1-NH_2 (R_1 はアルキル基を示す)

主成分(R_1)の炭素数(%)

ファーマン80	C_{12} (92)
ファーマン08D	C_{12} (98)
ファーマン20D	C_{12} (96)
ファーマン40D	C_{12} (96)
ファーマン86T	C_{12} (30) C_{16} (66)
ファーマン0	C_{12} (14) C_{16} (82)
ファーマンT	C_{12} (30) C_{16} (66)

*2…透明性の試験は下記の方法により行なった。

i) 試験片の成形方法

(成形品形状: $40 \times 40 \times 1mm$ と $40 \times 40 \times 2mm$ の段付き平板)
射出成形機(日本製鋼所社製JSW-N70B-II)を用いて、シリンダー温度 $240^\circ C$ 、金型温度 $20^\circ C$ の冷水を過水し、射出圧力が限界充填圧力の1.5倍、射出時間8秒、冷却時間15秒の条件で成形した。

ii) 透明性の測定と評価方法

スキヤック マスターモデルⅢを用いて、予め全光線透過量を100に設定し、試

料片の各部、すなわち厚さ $1mm$ と、 $2mm$ の肉厚部の中央にスポットを当てサンプルを1回転させ直接光線(平行光線)のみを取り出しその最大光量を読み取り、下記式で計算される平行光線透過率(%)を以て、透明性を評価した。

平行光線透過率(%)

$$= \frac{\text{試験片の直接光線の読み}}{\text{試験片無し時の全光線透過量}(100)} \times 100$$

*3…臭いの評価は下記の方法により行なった。

i) 試験片の成形方法

透明性の試験に用いた成形方法と同一条件で成形した。

ii) 臭いの評価方法

: (a) 法

250ccの容器に蒸留水を200cc入れそれに表面積 $512cm^2$ の試験片を入れる。これを温度 $100^\circ C$ の条件下で4時間加熱する。加熱後、常温で約 $30^\circ C$ まで放冷し官能室に於いて評価を行なう。

: (b) 法

特開平2-196841 (4)

250ccの三角フラスコに約5mm角に
切断した試料を10g入れ密栓をする。
これを温度40℃の条件下で48時間放
置して臭いの評価を行なう。

iii) 臭いの判定方法

1～5の5段階で評価する。1は殆ど臭
わない、2は僅かに臭う、3は臭う、4
は強く臭う、5は非常に強く臭う。
評価は、5人で行ないその平均値を、
0.2捨0.3入で算出した。



表-1

	ポリプロピレン系樹脂組成物				熱成形試験結果			
	ポリプロピレン系樹脂の 種類(添加量はいずれも 100部)	ジベンジリデン ソルビトール 添加量(部)	ジ(アルキル ベンジリデン) ソルビトール(部)	脂肪族第1級アミン(部) (=1)	(=2) 透明性		(=3) 臭いの判定	
					1mm(%)	2mm(%)	(a) 法	(b) 法
実施例1	三菱ポリプロ...4700J	0.30	0	ファーマン80 (0.1)	38	28	1.0	1.0
実施例2	同上	0	0.30	同上 (0.1)	74	51	1.0	1.0
実施例3	三菱ポリプロ...6800J	0.30	0	同上 (0.1)	46	39	1.0	1.0
実施例4	同上	0	0.30	同上 (0.05)	82	64	1.5	1.5
実施例5	同上	0	0.30	同上 (0.1)	81	65	1.0	1.0
実施例6	同上	0	0.30	同上 (0.2)	82	65	1.0	1.0
実施例7	同上	0	0.30	同上 (0.5)	81	64	1.5	1.5
実施例8	同上	0	0.30	ファーマン40D(0.1)	82	65	1.0	1.0
実施例9	同上	0	0.30	ファーマン8GT(0.1)	81	64	1.0	1.0
実施例10	同上	0	0.30	ファーマン 0 (0.1)	81	64	1.0	1.0
実施例11	同上	0	0.30	ファーマン T (0.1)	81	63	1.0	1.0
実施例12	同上	0	0.30	ファーマン20D(0.1)	82	64	2.0	2.0
比較例1	三菱ポリプロ...4700J	0	0	—	5.2	0.1	1.0	1.0
比較例2	同上	0.30	0	—	37	27	3.0	3.0
比較例3	同上	0	0.30	—	75	52	5.0	4.5
比較例4	三菱ポリプロ...6800J	0	0	—	12	2.2	1.0	1.0
比較例5	同上	0.30	0	—	47	38	3.5	3.0
比較例6	同上	0	0.30	—	81	65	5.0	4.5
比較例7	同上	0	0.30	ファーマン08D(0.1)	83	65	4.0	3.5

出願人 三菱化成株式会社
代理人 弁理士 長谷川 一
(ほか1名)

特開平2-196841 (5)

手続補正書 (自発)

平成1年4月18日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿



1 事件の表示

平成1年特許願第15475号

2 発明の名称

ポリプロピレン樹脂組成物

3 補正をする者

特許出願人

(596) 三菱化成株式会社

4 代理人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成株式会社内

TEL. (283) 6976

(6806) 弁理士 長谷川

(ほか1名)

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第4頁第16行に、「…ミニスチル」とあるを、「…ミリスチル」と訂正する。

(2) 明細書第5頁第19行に、「好ましくない。」とあるを、以下のように訂正する。

「好ましくない。

上記ジベンジリデンソルビトールと脂肪族第1級アミンの配合比(ジベンジリデンソルビトール/脂肪族第1級アミン;重量比)は、上記配合量範囲から、0.01~100、好ましくは0.1~17となる。」

以上